

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



543103

(43) 国際公開日
2004 年 8 月 12 日 (12.08.2004)

PCT

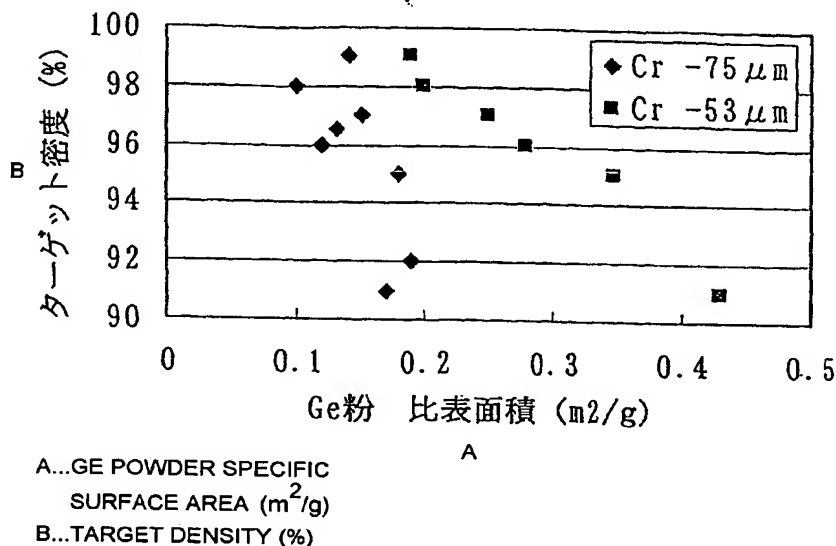
(10) 国際公開番号
WO 2004/067798 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/34, C22C 1/04, 28/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012660
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-017025 2003 年 1 月 27 日 (27.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒105-8407 東京都 港区 虎ノ門二丁目 10 番
1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高見 英生
(TAKAMI, Hideo) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城
市 華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
ルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 安嶋 宏久 (AJIMA, Hi-
rohisa) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城市 華川町白
場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工
場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒105-0002 東京都
港区 愛宕一丁目 2 番 2 号 虎ノ門 9 森ビル 3 階 小越
国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: Ge-Cr ALLOY SPUTTERING TARGET AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: Ge-Cr 合金スパッタリングターゲット及びその製造方法



(57) Abstract: A Ge-Cr alloy sputtering target comprising 5 to 50 at% of Cr characterized in that the Ge-Cr alloy sputtering target has a relative density of 95% or higher. There is further provided a process for producing the Ge-Cr alloy sputtering target, characterized in that a Cr powder of 75 μm or less size after flat sieving and a Ge powder of 250 μm or less size after sieving, the Ge powder having a BET specific surface area of 0.4 m²/g or less, are uniformly dispersed and mixed together and thereafter sintered. The Ge-Cr alloy sputtering target and process for producing the same would enable not only suppressing the dispersions of film forming speed and composition of a GeCrN layer provided by reactive sputtering as an interlayer between the recording layer and protection layer of phase change optical disc but also increasing product yield.

(57) 要約: Cr5~50at%を含有するGe-Cr合金スパッタリングターゲットにおいて、相対密度が95%以上であることを特徴とするGe-Cr合金スパッタリングターゲット及び平ふるい下75 μm以

[続葉有]

WO 2004/067798 A1



添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

下のCr粉と、ふるい下 $250\mu\text{m}$ 以下でありかつBET比表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とするGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法。相変化光ディスクの記録層と保護層との間中間層として、リアクティブスパッタリングによって成膜されるGeCrN系層の成膜速度及び膜組成のばらつきを抑制し、製品歩留まりを上げることができるGe-Cr合金スパッタリングターゲット及びその製造方法を得る。

明 細 書

5 Ge-Cr合金スパッタリングターゲット及びその製造方法

技術分野

本発明は、Ge-Cr合金スパッタリングターゲットを用いてリアクティブスパッタリングによりGeCrN系薄膜を形成する際に、成膜速度のばらつきとそれに伴う組成ずれを抑制でき、安定したスパッタリング特性を得ることができるGe-Cr合金スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

背景技術

近年、磁気ヘッドを必要とせずに記録・再生ができる高密度記録光ディスク技術が開発され、急速に関心が高まっている。この光ディスクは再生専用型、追記型、書き換え型の3種類に分けられるが、特に追記型又は書き換え型で使用されている相変化方式が注目されている。

相変化光ディスクは、基板上の記録薄膜をレーザー光の照射によって加熱昇温させ、その記録薄膜の構造に結晶学的な相変化（アモルファス⇄結晶）を起こさせて情報の記録・再生を行うものであり、より具体的にはその相間の光学定数の変化に起因する反射率の変化を検出して情報の再生を行うものである。

上記の相変化は1～数 μm 程度の径に絞ったレーザー光の照射によって行なわれる。この場合、例えば1 μm のレーザービームが10m/sの線速度で通過するとき、光ディスクのある点に光が照射される時間は100nsであり、この時間内で上記相変化と反射率の検出を行う必要がある。

また、上記結晶学的な相変化すなわちアモルファスと結晶との相変化を実現する上で、熔融と急冷が光ディスクの相変化記録層だけでなく周辺の誘電体保護層やアルミニウム合金の反射膜にも繰返し付与されることになる。

このようなことから相変化光ディスクは、Ge-Sb-Te系等の記録薄膜層の両側を硫化亜鉛-ケイ酸化物 ($\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$) 系の高融点誘電体の保護層
5 で挟み、さらにアルミニウム合金反射膜を設けた四層構造となっている。

このなかで反射層と保護層はアモルファス部と結晶部との吸収を増大させ反射率の差が大きい光学的機能が要求されるほか、記録薄膜の耐湿性や熱による変形の防止機能、さらには記録の際の熱的条件制御という機能が要求される（例えば、「光学」26巻1号 P. 9～15参照）。

10 このように、高融点誘電体の保護層は昇温と冷却による熱の繰返しストレスに対して耐性を持ち、さらにこれらの熱影響が反射膜や他の箇所に影響を及ぼさないようにし、かつそれ自体も薄く、低反射率でかつ変質しない強靱さが必要である。この意味において誘電体保護層は重要な役割を有する。

一般に、DVD-RAM等の相変化光ディスクは、書き換え回数が $10^5 \sim 10^6$ 回を保証しているが、上記の記録層を保護する目的で使用していた硫化亜鉛-ケイ酸化物 ($\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$) 系層からのS等の拡散により書き換え特性が劣化するという問題が出てきた。
15

この解決方法として、記録層と保護層との間に中間層を設けることが行なわれており、特にその中間層用材料としてGeCrN系の材料が提案されている。

20 GeCrN系の中間層を形成するに際しては、通常Ge-Cr合金ターゲットを使用し、窒素ガス雰囲気中でのリアクティブスパッタリング（反応性スパッタリング）が行なわれている。

しかし、従来のターゲットでは成膜速度のばらつきがあり、これが原因で膜組成のずれを引き起こし不良品となって歩留まりが低下するという問題が発生した。

従来の技術としては、Ge-Cr系等の材料を使用し、厚さ方向と直交する組成不連続面を設定し、スパッタリング開始する側の面である上面と組成不連続面との間を第1の領域とし、さらに使用開始直後から複数の成分を所望の割合で含む薄膜が形成されるように、第1領域部中の各成分をスパッタ率の低いものほど上記薄膜の割合に比較して多くなるように設定した技術が開示されている（特開2000-178724号公報参照）。

また、従来のGe-Cr系等のスパッタリングターゲットとして、ターゲット表面の面方位をX線回折法で測定した際に、(111)面のピーク強度に対する(220)面のピーク強度の比(220)/(111)が0.3以上とされ、さらにこの(220)/(111)ピーク強度は、ターゲット表面全体としてのバラツキが±30%以内とされるターゲットが開示されている（例えば、特開2002-38258号公報参照）。

また、従来のGe-Cr系等のスパッタリングターゲットとして、ターゲットを構成する高純度Ge又はGe合金は、Ag含有量及びAu含有量がそれぞれ5ppm以下であり、さらに同Ag含有量及びAu含有量のバラツキがそれぞれ30%以内であるターゲットが開示されている（例えば特開2002-69624号公報3参照）。

20

発明の開示

本発明は、相変化光ディスクの記録層と保護層との間の中間層として、リアクティブスパッタリングによって成膜されるGeCrN系層の成膜速度及び膜組成のばらつきを抑制し、製品歩留まりを上げることができるGe-Cr合金スパッタリングターゲット及びその製造方法得る。

25

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、ターゲット密度、さらには密度、組成のばらつき等を最適条件にすることにより、成膜速度及び膜組成のばらつきを抑制し、製品歩留まりを上げることができるとの知見を得た。

30

本発明はこの知見に基づき、

1. Cr 5～50 at %を含有するGe-Cr合金スパッタリングターゲットに
5 おいて、相対密度が95%以上であることを特徴とするGe-Cr合金スパッタ
リングターゲット
 2. 相対密度が97%以上であることを特徴とする上記1記載のGe-Cr合金
スパッタリングターゲット
 3. ターゲット内の密度バラツキが±1.5%以内であることを特徴とする上記
10 1又は2記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲット
 4. ターゲット内の組成バラツキが±0.5%以内であることを特徴とする上記
1～3のそれぞれに記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲット
 5. X線回折ピークにおいて、 2θ が $20^\circ \sim 30^\circ$ におけるGe相の最大ピー
ク強度Aと $30^\circ \sim 40^\circ$ におけるGeCr化合物相の最大ピーク強度Bの比B
15 /Aが0.18以上であることを特徴とする上記1～4のそれぞれに記載のGe
-Cr合金スパッタリングターゲット
- を提供する。

本発明はさらに

6. $75\mu\text{m}$ 以下のCr粉と、 $250\mu\text{m}$ 以下でありかつBET比表面積 0.4
20 m^2/g 以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とす
るGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法
7. $75\mu\text{m}$ 以下のCr粉と、 $250\mu\text{m}$ 以下でありかつBET比表面積 0.4
 m^2/g 以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とす
る上記1～5のそれぞれに記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製
25 造方法
8. BET比表面積 $0.1 \sim 0.4\text{m}^2/\text{g}$ であるGe粉を均一に分散混合させ
た後、焼結することを特徴とする上記6又は7記載のGe-Cr合金スパッタリ
ングターゲットの製造方法

9. ホットプレスを使用し、焼結温度 $760\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、面圧 $75\sim 250\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で焼結することを特徴とする上記6～8のそれぞれに記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法

5 を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、Ge粉の比表面積とGeCrターゲットの相対密度%との相関を示す
10 図（グラフ）である。図2は、Cr粒径（ふるい下）とGeCrターゲットの相対密度%との相関を示す図（グラフ）である。

発明の実施の形態

本発明のスパッタリングターゲットの特徴は、Cr $5\sim 50\text{at}\%$ を含有する
15 Ge-Cr合金スパッタリングターゲットの相対密度が 95% 以上であること、さらには相対密度が 97% 以上であることである。

この高密度Ge-Cr合金ターゲットは、 $75\mu\text{m}$ 以下（「ふるい下 $75\mu\text{m}$ 」本願明細書中、同様に使用する）のCr粉と、 $250\mu\text{m}$ 以下（「ふるい下 $250\mu\text{m}$ 」本願明細書中、同様に使用する）、BET比表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$
20 以下、好ましくは $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することによって製造することができる。

このような高密度Ge-Cr合金ターゲットは、リアクティブスパッタリングによって成膜されるGeCrN系薄膜の成膜速度及び膜組成のばらつきを抑制し、不良品の発生を著しく低減させることができる。

25 そしてこのようにして形成されるGeCrN系薄膜は、相変化光ディスクの記録層と保護層との中間層として極めて有効である。

Ge粉の比表面積とGeCrターゲットの相対密度%との関係を図1に示す。また、Cr粒径とGeCrターゲットの相対密度%との関係を図2に示す。これらは、それぞれの粉末のふるい下で使用した場合のターゲットの相関図である。

また、これらはいずれも $\text{Ge}-20\text{at}\%\text{Cr}$ 、 $800^\circ\text{C}\times 150\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件ホットプレスした場合である。

- 5 $\text{Ge}-\text{Cr}$ 合金スパッタリングターゲットの相対密度が95%未満であると、成膜速度及び膜組成のばらつきが増加し、製品歩留まりが低下する。

また、ふるい下75 μm を超えるCr粉、ふるい下250 μm を超えかつBET比表面積0.4 m^2/g を超えるGe粉を使用して焼結した場合、相対密度95%以上が達成できず、同様に成膜速度及び膜組成のばらつきが増加し、製品歩

- 10 留まりが低下する。

また、 $\text{Ge}-\text{Cr}$ 合金スパッタリングターゲット内の密度バラツキが $\pm 1.5\%$ 以内であること、さらにはターゲット内の組成バラツキが $\pm 0.5\%$ 以内であることが望ましい。これによって成膜速度及び膜組成のばらつきをさらに改善することができる。

- 15 $\text{Ge}-\text{Cr}$ 合金スパッタリングターゲット内には、 GeCr 化合物相及びGe相が存在し、X線回折ピークにおいて、 2θ が $20^\circ\sim 30^\circ$ におけるGe相の最大ピーク強度Aと $30^\circ\sim 40^\circ$ における GeCr 化合物相の最大ピーク強度Bの比 B/A が0.18以上であることが望ましい。これによって、均一性をさらに改善することができる。

- 20 $\text{Ge}-\text{Cr}$ 合金スパッタリングターゲットの製造に際しては、BET比表面積0.1 \sim 0.4 m^2/g であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することが望ましい。

さらに、上記焼結に際しては、ホットプレスを使用し、焼結温度760 \sim 900 $^\circ\text{C}$ 、面圧75 \sim 250 kg/cm^2 の条件で焼結することが望ましい。

- 25 これによって、さらに安定した相対密度が95%以上の $\text{Ge}-\text{Cr}$ 合金スパッタリングターゲットを製造することができる。

また、スパッタリングターゲットの密度の向上は、空孔を減少させ結晶粒を微細化し、ターゲットのスパッタ面を均一かつ平滑にすることができるので、スパッタリング時のパーティクルやノジュールを低減させ、さらにターゲットライフも長くすることができるという著しい効果を有する。

実施例および比較例

以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

(実施例 1)

純度 5 N (99.999%)、ふるい下 100 μm の Ge 粉と 3 N (99.9%)、ふるい下 55 μm の Cr 粉を準備し、これらの粉を Ge-20 at% Cr となるように調合し、これを乾式混合した後、カーボン製ダイスに充填し、温度 800°C、圧力 150 kg/cm^2 の条件でホットプレスを行った。

この焼結体を仕上げ加工してターゲットとした。ターゲットの相対密度は 99% (100% 密度で 5.54 g/cm^3) であった。このターゲットの 3 箇所から任意に採取したサンプルの密度をアルキメデスにより測定した。この結果を表 1 に示す。

同様にターゲットの 3 箇所から任意に採取したサンプルの組成分析した。この結果を表 2 に示す。また、ターゲット内より採取したバルクサンプルの、基板と対向する面側の X 線回折強度を測定した結果を表 3 に示す。

次に、このターゲットを用いて、窒素含有アルゴン雰囲気 ($\text{Ar} : \text{N}_2 = 25 : 50 \text{ sccm}$) 下、電力 200 W の条件でリアクティブスパッタリングし、基板上に 300 Å の厚さに GeCrN 膜を形成した。膜厚及び透過率のばらつきの測定結果をそれぞれ表 4 及び表 5 に示す。

表 1

密度ばらつきと XRD 強度

サンプル	密度		
実施例1	99.0%	98.7%	99.4%
実施例2	95.5%	96.0%	97.0%
実施例3	98.8%	99.5%	99.2%
比較例1	88.0%	90.2%	92.0%
比較例2	90.3%	95.2%	92.0%

表 2

組成ばらつき

サンプル	組成		
実施例1	19.6%	20.2%	19.8%
実施例2	19.7%	20.4%	19.9%
実施例3	50.2%	49.6%	50.2%
比較例1	19.9%	18.9%	20.6%
比較例2	19.7%	21.5%	19.2%

表 3

XRD 強度比

サンプル	B/A
実施例1	0.24
実施例2	0.31
比較例1	0.10
比較例2	0.16

表 4

サンプル	膜厚 (nm)									平均	σ
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
実施例 1	290	325	295	315	330	310	285	290	290	303.3	17.0
実施例 2	290	315	300	300	325	310	280	305	285	301.1	14.5
実施例 3	285	320	280	315	335	320	275	310	290	303.3	21.2
比較例 1	300	330	280	360	355	320	280	315	260	311.1	34.3
比較例 2	315	295	260	350	345	275	325	255	265	298.3	36.8

表 5

サンプル	透過率 (%) 630nm				平均	σ
	A	B	C	D		
実施例 1	78.5	78.4	77.6	77.6	78.0	0.5
実施例 2	79	78.8	78.2	77.9	78.5	0.5
実施例 3	50.2	49.5	51.3	50.5	50.4	0.7
比較例 1	79.2	73.2	74.3	84.1	77.7	5.0
比較例 2	77.2	84.5	76.5	84.1	80.6	4.3

(実施例2)

純度5N(99.999%)、ふるい下200 μ mのGe粉と3N(99.9%)、ふるい下55 μ mのCr粉を準備し、これらの粉をGe-20at%Crとなるように調合し、これを乾式混合した後、カーボン製ダイスに充填し、温度800°C、圧力100kg/cm²の条件でホットプレスを行った。

この焼結体を仕上げ加工してターゲットとした。ターゲットの相対密度は96%(100%密度で5.54g/cm³)であった。このターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの密度をアルキメデスにより測定した。この結果を表1に示す。

同様にターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの組成分析した。この結果を表2に示す。また、ターゲット内より採取したバルクサンプルの、基板と対向する面側のX線回折強度を測定した結果を表3に示す。

次に、このターゲットを用いて、窒素含有アルゴン(Ar:N₂=25:50sccm)雰囲気下、電力200Wの条件でリアクティブスパッタリングし、基板上に300Åの厚さにGeCrN膜を形成した。膜厚及び透過率のばらつきの測定結果をそれぞれ表4及び表5に示す。

(実施例3)

純度5N(99.999%)、ふるい下75 μ mのGe粉と3N(99.9%)、ふるい下25 μ mのCr粉を準備し、これらの粉をGe-50at%Crとなるように調合し、これを乾式混合した後、カーボン製ダイスに充填し、温度800°C、圧力150kg/cm²の条件でホットプレスを行った。

この焼結体を仕上げ加工してターゲットとした。ターゲットの相対密度は97%(100%密度で5.97g/cm³)であった。このターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの密度をアルキメデスにより測定した。この結果を表1に示す。

同様にターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの組成分析した。この結果を表2に示す。また、ターゲット内より採取したバルクサンプルの、基板と対向する面側のX線回折強度を測定した結果を表3に示す。

次に、このターゲットを用いて、窒素含有アルゴン ($Ar : N_2 = 25 : 50$ sccm) 雰囲気下、電力200Wの条件でリアクティブスパッタリングし、基板上に300Åの厚さにGeCrN膜を形成した。膜厚及び透過率のばらつきの測定結果をそれぞれ表4及び表5に示す。

(比較例1)

純度5N (99.999%)、ふるい下300μmのGe粉と3N (99.9%)、ふるい下150μmのCr粉を準備し、これらの粉をGe-20at% Crとなるように調合し、これを乾式混合した後、カーボン製ダイスに充填し、温度800°C、圧力50kg/cm²の条件でホットプレスを行った。

この焼結体を仕上げ加工してターゲットとした。ターゲットの相対密度は90% (100%密度で5.54g/cm³) であった。このターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの密度をアルキメデスにより測定した。この結果を表1に示す。

同様にターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの組成分析した。この結果を表2に示す。また、ターゲット内より採取したバルクサンプルの、基板と対向する面側のX線回折強度を測定した結果を表3に示す。

次に、このターゲットを用いて、窒素含有アルゴン ($Ar : N_2 = 25 : 50$ sccm) 雰囲気下、電力200Wの条件でリアクティブスパッタリングし、基板上に300Åの厚さにGeCrN膜を形成した。膜厚及び透過率のばらつきの測定結果をそれぞれ表4及び表5に示す。

(比較例2)

純度5N (99.999%)、ふるい下350μmのGe粉と3N (99.9%)、ふるい下75μmのCr粉を準備し、これらの粉をGe-20at% Crとなるように調合し、これを乾式混合した後、カーボン製ダイスに充填し、温度750°C、圧力100kg/cm²の条件でホットプレスを行った。

この焼結体を仕上げ加工してターゲットとした。ターゲットの相対密度は93% (100%密度で5.54g/cm³) であった。このターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの密度をアルキメデスにより測定した。この結果を表1に示す。

同様にターゲットの3箇所から任意に採取したサンプルの組成分析した。この結果を表2に示す。また、ターゲット内より採取したバルクサンプルの、基板と
5 対向する面側のX線回折強度を測定した結果を表3に示す。

次に、このターゲットを用いて、窒素含有アルゴン ($Ar : N_2 = 25 : 50$ sccm) 雰囲気下、電力200Wの条件でリアクティブスパッタリングし、基板上に300Åの厚さにGeCrN膜を形成した。膜厚及び透過率のばらつきの測定結果をそれぞれ表4及び表5に示す。

10 表1に示す実施例1～3及び比較例1～2から明らかなように、実施例1～3の相対密度はいずれも95%以上であり、実施例1及び実施例3については、相対密度97%以上を達成している。そしていずれも、ターゲット内の密度ばらつきが±1.5%以内であった。

これらに対し、比較例1及び比較例2の相対密度は95%未満であり、ターゲット内の密度ばらつきが±1.5%を超えていた。
15

表2は組成のばらつきを示すものであるが、実施例1～3のターゲット内の組成ばらつきはいずれも±0.5%以内であった。

これらに対し、比較例1及び比較例2のターゲット内の組成ばらつきは±0.5%を超えていた。

20 表3は、実施例1～3と比較例1～2の前記Ge相の最大ピーク強度Aと30°～40°におけるGeCr化合物同の最大ピーク強度Bの比 B/A を示すものであるが、実施例1～3は本発明の条件である0.18以上を満たしている。しかし、比較例1～2については B/A が0.18未満であった。

以上の特性を持つターゲットを使用して、膜厚及び透過率のばらつきをみた評価結果を表4に示したが、実施例1～3は膜厚及び透過率のばらつきが著しく少ないことが分かる。これに対して比較例1～2はいずれも膜厚及び透過率のばらつきが大きく、ターゲットとして好ましくないことが分かる。
25

また、本発明の高密度スパッタリングターゲットは、スパッタ時に発生するパーティクルやノジュールを低減でき、膜厚均一性も向上できる効果を有することが分かった。これに対し、比較例1～2は密度が低いことに起因してスパッタリングの際に異常放電が発生し、そしてこれらに起因してパーティクル（発塵）やノジュールが増加するという問題があることが分かった。

以上から、本発明のスパッタリングターゲットは、相変化光ディスクの記録層と保護層との間中間層として、リアクティブスパッタリングによって成膜されるGeCrN系層の形成に極めて有効であることが分かる。

発明の効果

本発明の高密度Ge-Cr合金スパッタリングターゲットを用いてリアクティブスパッタリングによりGeCrN系薄膜を形成する場合、成膜速度のばらつきとそれに伴う組成ずれを効果的に抑制でき、安定したスパッタリング特性を得ることができるという優れた効果を有する。これによって、不良品の発生率を著しく低減させることができる。またスパッタリングの際に、発生するパーティクルやノジュールを低減でき、膜厚均一性も向上できる効果を有する。

請求の範囲

- 5 1. Cr 5 ~ 50 at % を含有する Ge - Cr 合金スパッタリングターゲットにおいて、相対密度が 95 % 以上であることを特徴とする Ge - Cr 合金スパッタリングターゲット。
2. 相対密度が 97 % 以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の Ge - Cr 合金スパッタリングターゲット。
- 10 3. ターゲット内の密度バラツキが ± 1.5 % 以内であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の Ge - Cr 合金スパッタリングターゲット。
4. ターゲット内の組成バラツキが ± 0.5 % 以内であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のそれぞれに記載の Ge - Cr 合金スパッタリングターゲット。
- 15 5. X線回折ピークにおいて、 2θ が $20^\circ \sim 30^\circ$ における Ge 相の最大ピーク強度 A と $30^\circ \sim 40^\circ$ における GeCr 化合物相の最大ピーク強度 B の比 B/A が 0.18 以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 4 項のそれぞれに記載の Ge - Cr 合金スパッタリングターゲット。
- 20 6. $75 \mu\text{m}$ 以下の Cr 粉と、 $250 \mu\text{m}$ 以下でありかつ BET 比表面積 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である Ge 粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とする Ge - Cr 合金スパッタリングターゲットの製造方法。
7. $75 \mu\text{m}$ 以下の Cr 粉と、 $250 \mu\text{m}$ 以下でありかつ BET 比表面積 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である Ge 粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 5 項のそれぞれに記載の Ge - Cr 合金スパッタリングターゲットの製造方法。
- 25 8. BET 比表面積 $0.1 \sim 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ である Ge 粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とする請求項の範囲第 6 項又は第 7 項記載の Ge - Cr 合金スパッタリングターゲットの製造方法。

9. ホットプレスを使用し、焼結温度 $760\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、面圧 $75\sim 250\text{ kg/cm}^2$ の条件で焼結することを特徴とする請求の範囲第6項～第8項のそれ
- 5 ぞれに記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法。

補正書の請求の範囲

[2004年3月10日(10.03.04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲 1 及び 4 は補正された；出願当初の請求の範囲 2, 3 及び 5 は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。]

- 5 1. (補正後) Cr 5～50 at %を含有するGe-Cr合金スパッタリングターゲットにおいて、相対密度が97%以上、ターゲット内の密度バラツキが±1.5%以内、X線回折ピークにおいて、 2θ が $20^\circ \sim 30^\circ$ におけるGe相の最大ピーク強度Aと $30^\circ \sim 40^\circ$ におけるGeCr化合物相の最大ピーク強度Bの比 B/A が0.18以上であることを特徴とするGe-Cr合金スパッタリングターゲット。
- 10 2. (削除)
3. (削除)
4. (補正後) ターゲット内の組成バラツキが±0.5%以内であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲット。
- 15 5. (削除)
6. $75\mu\text{m}$ 以下のCr粉と、 $250\mu\text{m}$ 以下でありかつBET比表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とするGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法。
- 20 7. $75\mu\text{m}$ 以下のCr粉と、 $250\mu\text{m}$ 以下でありかつBET比表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のそれぞれに記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法。
- 25 8. BET比表面積 $0.1 \sim 0.4\text{m}^2/\text{g}$ であるGe粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とする請求項の範囲第6項又は第7項記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法。

9. ホットプレスを使用し、焼結温度 $760\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、面圧 $75\sim 250\text{ kg/cm}^2$ の条件で焼結することを特徴とする請求の範囲第6項～第8項のそれぞれに記載のGe-Cr合金スパッタリングターゲットの製造方法。
- 5

条約 19 条に基づく説明書

独立項である第 1 項に、同第 2 項、同第 3 項及び同第 5 を導入（補正減縮）し、「Cr 5～50 at % を含有する Ge-Cr 合金スパッタリングターゲットにおいて、相対密度が 97 % 以上、ターゲット内の密度バラツキが ± 1.5 % 以内、X 線回折ピークにおいて、 2θ が $20^\circ \sim 30^\circ$ における Ge 相の最大ピーク強度 A と $30^\circ \sim 40^\circ$ における GeCr 化合物相の最大ピーク強度 B の比 B/A が 0.18 以上であることを特徴とする Ge-Cr 合金スパッタリングターゲット」と補正した。また、独立項である第 6 項は「 $75 \mu\text{m}$ 以下の Cr 粉と、 $250 \mu\text{m}$ 以下でありかつ BET 比表面積 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である Ge 粉を均一に分散混合させた後、焼結することを特徴とする Ge-Cr 合金スパッタリングターゲットの製造方法」に関する。

これに対し、引用された X 文献 1（特開 2002-352483）には、GeCr 化合物を一定量（X 線回折ピーク強度比で）に規定すること及び密度バラツキを規定すること、さらには粒径と BET 比表面積を規定する技術がない。

本発明は、反応焼結であるためターゲット内のバラツキが生じ易く、焼結条件で GeCr 化合物相の割合が変化するので、上記の条件は重要である。

本発明は、成膜速度のばらつきとそれに伴う組成ずれを効果的に抑制でき、またスパッタリングの際に発生するパーティクルやノジュールを低減でき、膜厚均一性も向上できる効果を有する。文献 1 には本願発明の開示がなく、本願第 1 項～第 9 項の発明を想到し得るものではない。以上から、本願発明に新規性及び進歩性を有することが明らかである。

1 / 1

図 1

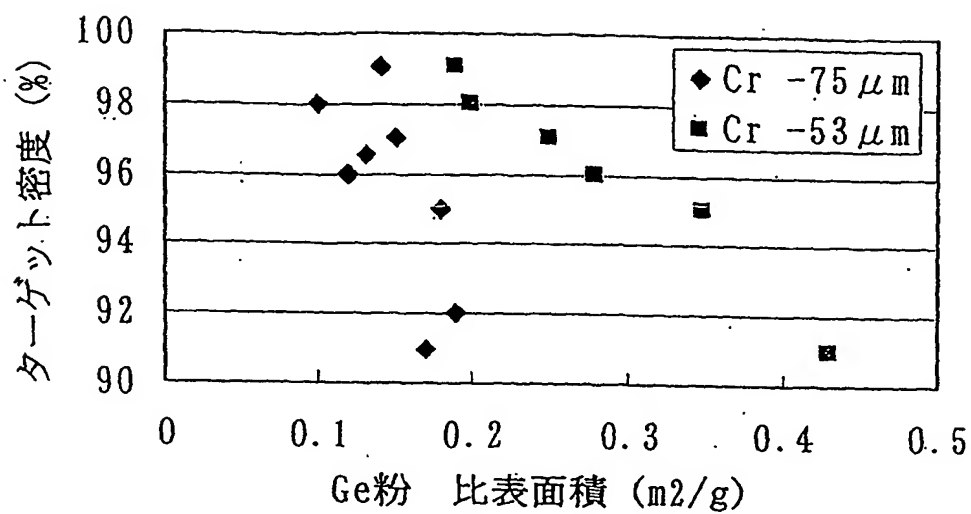
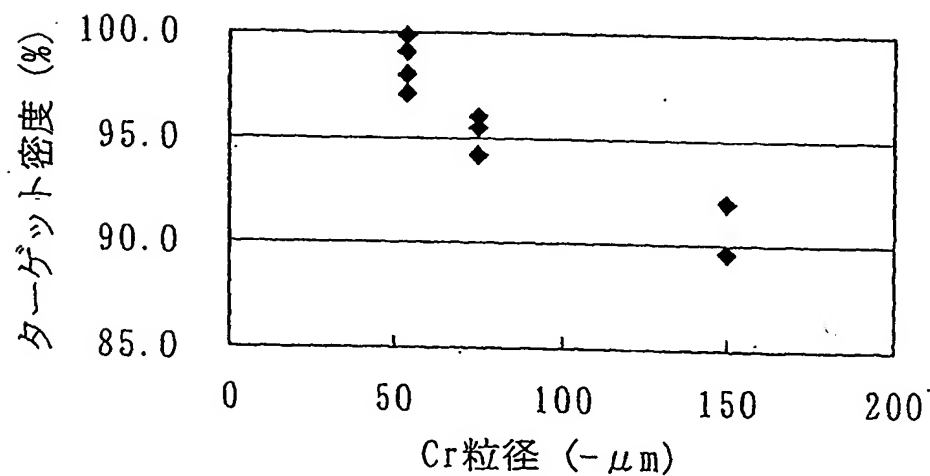


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C23C14/34, C22C1/04, 28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C23C14/00-14/58, C22C1/04, 28/00, B22F3/14, G11B7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS [(TAGETTO+Target) * (GeGOKIN+Germanium*alloy)], (in Japanese and in English), WPI/L [C23C-014/34*C22C-028/00]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-352483 A (Mitsubishi Materials Corp.), 06 December, 2002 (06.12.02), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0015] (Family: none)	1-9
A	JP 11-279752 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99), Full description (Family: none)	1-9
A	JP 10-60634 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Full description (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2004 (06.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12660

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-38258 A (Toshiba Corp.), 06 February, 2002 (06.02.02), Claims; Par. No. [0004] (Family: none)	1-9
A	JP 2002-69624 A (Toshiba Corp.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. No. [0004] (Family: none)	1-9
A	JP 2000-178724 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), Par. Nos. [0089] to [0091] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C23C14/34, C22C1/04, 28/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C14/00-14/58
C22C1/04, 28/00
B22F3/14, G11B7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS [(ターゲット+Target) * (Ge合金+Germanium*alloy)]
WPI/L [C23C-014/34*C22C-028/00]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-352483 A (三菱マテリアル株式会社) 2002.12.06, 請求項1, 段落番号1, 15 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 11-279752 A (住友金属鉱山株式会社) 1999.10.12, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-60634 A (住友金属鉱山株式会社) 1998.03.03, 明細書全文	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.01.04

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬良 聡機

4G 9046



電話番号 03-3581-1101 内線 3416

[illegible]